Über einige

Phosphor- und Schwefel-Derivate der Amine des Diphenyls.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Curt Zahn

aus Jeschkendorf.

AGAD.
UGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1898.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0134

Einleitung.

Das Studium der Produkte der Einwirkung von Säurechloriden der Metalloide, besonders des Schwefels und Phosphors, auf Ammoniak und aromatische Amine hat schon vor längerer Zeit zahlreiche Experimentaluntersuchungen veranlasst.

Dieselben haben ergeben, dass hierbei immer Wasserstoff des Amins mit dem Chlor des Säurechlorids als Salzsäure austritt, während die Stelle des Chlors im Säurechlorid ein Aminrest einnimmt.

In erster Linie wurden die Reaktionsprodukte des Ammoniaks und Anilins studiert.

So liess H. Schiff[1]) im Jahre 1857 Phosphoroxychlorid auf Ammoniak einwirken und erhielt so das Phosphorsäuretriamid:

$$O=P\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Spätere Untersuchungen von Gladstone[2]) über diesen Gegenstand führten denselben zu der Annahme, dass H. Schiff das Phosphorsäuretriamid nicht erhalten haben könnte, sondern dass bei der

[1]) Annalen 101, 299.

[2]) Journal of the chem. soc. 7. 55.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Ammoniak eine Reihe von Aminsäuren der condensierten Phosphorsäuren erhalten würden.

Mente,[1]) der die Reaktionsprodukte von carbaminsaurem Ammoniak und Phosphoroxychlorid untersuchte, kam zu der Überzeugung, dass 3 von den 8 von Gladstone aufgestellten Säuren nicht als Amido-, sondern als Imidoderivate zu betrachten seien.

G. Wurtz erhielt später das vorher erwähnte Phosphorsäuretriamid, indem er wässeriges Ammoniak auf Phosphoroxychlorid einwirken liess.

H. Schiff[2]) hat auch zuerst aromatische Aminreste in die Phosphorsäure eingeführt, er erhielt so das Orthophosphorsäureanilid:

$$O=P\begin{cases}HNC_6H_5\\HNC_6H_5\\HNC_6H_5\end{cases}$$

welches später von A. Michaelis[3]) und von Soden eingehender untersucht worden ist.

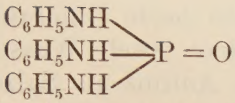
In weiterer Verfolgung dieser Untersuchungen gelang es dann A. Michaelis und Schulze,[4]) die drei Chloratome des Phosphoroxychlorides nach einander durch einen Anilinrest zu ersetzen. Sie erhielten so ein primäres und secundäres Oxychlorphosphin und als tertiäre Verbindung das Orthophosphorsäureanilid:

$$C_6H_5NHPOCl_2$$

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>\!POCl$$

---

[1]) Annalen 248, 236.
[2]) Annalen 248, 303.
[3]) Annalen 229, 335.
[4]) Ber. XXVII, 497.



Letztere Verbindung erhielt Schulze, indem er vier Moleküle Anilin auf das Anilin-N-oxychlorphosphin einwirken liess.

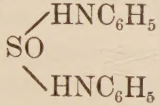
Wie oben erwähnt, wurde dieses Orthophosphorsäureanilid schon früher aus Anilin und Phosphoroxychlorid von H. Schiff dargestellt.

In derselben Zeit, in der H. Schiff[1]) seine Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Ammoniak und Amine anstellte, machte er auch Versuche, vermittelst Thionylchlorid und Ammoniak ein Thionylamid:

$$SO(NH_2)_2$$

darzustellen und gab an diesen Körper auch erhalten zu haben.

Als Reaktionsprodukt zwischen Thionylchlorid und Anilin vermutete er ein entsprechendes Thionylanilid:



Diese Vermutungen erwiesen sich jedoch später als unrichtig.

C. Böttinger,[2]) der ebenfalls die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin studierte, kam zu keinen sicheren Resultaten.

Erst A. Michaelis und R. Herz[3]) gelang es, diese Reaktion aufzuklären. Sie erhielten so das Thionylanilin dessen Zusammensetzung der Formel:

$$O=S=NC_6H_5$$

entspricht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 102, 111.
[2]) Ber. XI, 1407 b.
[3]) Ber. XXIII, 3480 b.

Es treten also beide Chloratome des Thionylchlorides mit den zwei Wasserstoffatomen der Amidogruppe des Anilins als Salzsäure aus.

Denselben Chemikern gelang auch die Darstellung des Thionylbenzidins:

$$\begin{matrix} C_6H_4N:SO \\ | \\ C_6H_4N:SO \end{matrix}$$

In weiterer Verfolgung der Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Amine studierte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf p-Monamidodiphenyl und auf Benzidin, indem ich, wie Schulze, von den salzsauren Salzen dieser Verbindungen ausging.

Im Anschluss daran untersuchte ich auch die Reaktionsprodukte von Thionychlorid auf o- und p-Monamidodiphenyl.

Die Resultate dieser Untersuchungen sollen im Nachstehenden wiedergegeben werden.

Experimenteller Teil.

Das p-Monamidodiphenyl, welches bei den folgenden Untersuchungen als Ausgangsmaterial diente, wurde nach den Angaben von Schultz und Hübner dargestellt.

Hierzu benutzte ich einen Apparat, welcher im hiesigen Universitätslaboratorium nach den Angaben von Schultz und von La Coste aufgestellt war.

Bei der wiederholten Darstellung des Diphenyls zeigte es sich, dass es gleich war, ob chemisch reines Benzol oder käufliches verwendet wurde, da die Resultate ungefähr dieselben blieben.

Durch Nitrierung des Diphenyls, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert worden war, wurde das p-Mononitrodiphenyl erhalten. Letzteres, mit Zinn und Salzsäure reduciert, ergab nach Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Neutralisation vermittelst Natronlauge das p-Monamidodiphenyl. Um dasselbe ganz rein zu erhalten, wurde es mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei es vorteilhaft ist, gespannten Wasserdampf zu gebrauchen, um zu grosse Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, welche man sonst bei der geringen Flüchtigkeit des p-Mon-

amidodiphenyls erhalten würde. Die Base wurde nun ausgeäthert und die Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet. Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas wurde das salzsaure p-Monamidodiphenyl gewonnen, welches als weisses Pulver zu Boden fiel. Bei längerem Stehen färbt sich dieses Pulver anfänglich violett und später bräunlich, auch nimmt es aus der Luft leicht Wasser auf. Es ist deshalb notwendig, das salzsaure p-Monamidodiphenyl vor dem Gebrauch stets frisch herzustellen.

Para-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4NHPOCl_2 \end{matrix}$$

Die Untersuchungen, welche Schulze über N-Oxychlorphosphine aromatischer Amine angestellt hat, zeigen, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaure Amine, sich die N-Oxychlorphosphine bilden.

Dadurch veranlasst, verwendete auch ich bei den folgenden Versuchen salzsaures p-Monamidodiphenyl. Dieses wurde 20 Stunden bei einer Temperatur von 135°—140° C. am Rückflusskühler, welcher oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, mit etwas mehr, als der auf ein Molekül berechneten Menge Phosphoroxychlorides erhitzt. Schon nach einigen Stunden hatte sich die ganze Masse verflüssigt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, welche zur Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorides in einer Reibschale mit niedrig siedendem Petroläther zerrieben und im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure gebracht wurde.

Die von Phosphoroxychlorid befreite Substanz löste sich nur teilweise in Petroläther, während der Rückstand sich in Benzol als löslich erwies. Aus dem Petroläther krystallisierte das Oxychlorphosphin in Drusen von kleinen weissen Krystallen aus. Auch aus der Benzollösung wurden Krystalle erhalten, die jedoch stark verunreinigt waren. Deshalb zog ich es später stets vor, aus heissem Petroläther umzukrystallisieren, indem ich die ganze Masse mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Petroläther extrahierte und die klare Flüssigkeit dekantierte. Aus dieser Lösung krystallisierte das p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin in schönen reinweissen Krystallen aus. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 102 ° C.

An der Luft zersetzt sich das p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin allmählich unter Abspaltung von Salzsäure. In heissem Wasser bildet es ein zu Boden sinkendes Öl, welches sich beim Kochen zersetzt. In Ammoniak und Natronlauge löst es sich langsam schon in der Kälte, indem es die Salze der entsprechenden p-Monamidodiphenyl-N-phosphinsäure bildet.

Eine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2488 g Substanz gaben
0,2043 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 20,31 % Cl.

II. Chlorbestimmung:
0,1665 g Substanz gaben
0,1487 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 22,09 % Cl.

III. Chlorbestimmung:
0,2172 g Substanz gaben
0,2153 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 24,52 % Cl.

IV. Chlorbestimmung:
0,1834 g Substanz gaben
0,1825 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 24,61 % Cl.

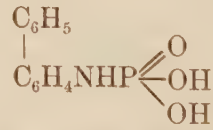
I. Phosphorbestimmung:
0,2474 g Substanz gaben
0,0992 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 11,19 % P.

II. Phosphorbestimmung:
0,2143 g Substanz gaben
0,0822 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,71 % P.

Stickstoffbestimmung:
0,2878 g Substanz gaben bei einem Barometerstande von 763 mm und einer Temperatur von 24° C. = 12,3 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,81 % N.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Cl = 24,82 %	20,31 %	22,09 %	24,52 %	24,61 %
P = 10,84 %	11,19 %	10,71 %	—	—
N = 4,81 %	4,81 %	—	—	—

Para-Monamidodiphenyl-N-phosphinsäure.



Eine ähnliche Säure erhielt Otto aus dem Diphenylamin-N-oxychlorphosphin, jedoch konnte er dieselbe nicht analysieren, da sie sehr leicht zer-

setzlich war. Schulze hatte die Anilin-N-phosphinsäure aus Anilin-N-oxychlorphosphin überhaupt nicht erhalten können.

Nach mehrfachen Versuchen gelang es, aus dem p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin die entsprechende Säure darzustellen. Bei den ersten Versuchen erhitzte ich das p-Monamidodiphenyl-N-oxychlosphosphin mit gewöhnlicher Natronlauge, bis sich der grösste Teil gelöst hatte, liess dann erkalten und fällte mit Salzsäure aus. Es entstand auch ein gelatinöser Niederschlag, welcher, getrocknet, ein grauweisses Pulver darstellte. Die Untersuchung dieses Pulvers ergab, dass sich zwar die betreffende Säure gebildet hatte, dass dieselbe aber durch Zersetzungsprodukte verunreinigt war, wohl infolge zu hoher Temperatur beim Lösen in Natronlauge.

Bei einem anderen Versuche verwendete ich nun ganz reines krystallinisches p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin und führte es in Natronlauge ein, welche vorher frisch dargestellt worden war, indem ich destilliertes Wasser mit metallischem Natrium zusammenbrachte.

Die Krystalle des p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphins lösten sich, ohne dass erwärmt wurde, in der Natronlauge auf. Die Lösung wurde filtriert und tropfenweise verdünnte Salzsäure zugesetzt. Es bildete sich bald, wie bei den ersten Versuchen, ein gelatinöser Niederschlag, welcher rein weiss war. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mit Wasser ausgewaschen. Auf Thonteller gebracht, bildete der Niederschlag ein weisses Pulver, das sich in ganz geringen Mengen in Alkohol löste.

Bei den eben angeführten Versuchen machte ich die Erfahrung, dass die grösste Vorsicht anzuwenden ist beim Lösen des p-Monamidodiphenyl-N-oxychlor-

phosphins in einem Alkali. Verwendet man nämlich konzentrierte Lösungen, so trübt sich, bald nachdem sich das p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin gelöst hat, diese Lösung sehr rasch, und man erhält die Säure stets durch Zersetzungsprodukte verunreinigt.

Die ersten Verbrennungen, welche von der Säure gemacht wurden, differierten um mehrere Prozente.

Eine Kohlenstoffbestimmung nach der Methode von Messinger gab folgendes Resultat:

Bei Anwendung von 0,1889 g Substanz wurden 0,3983 g CO_2 erhalten, entsprechend einem Gehalt von 57,50 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,83 %	57,50 %.

Phosphorbestimmung:

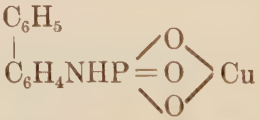
0,2648 g Substanz gaben

0,1162 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,25 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,44 %	12,25 %.

Kupfersalz

der Para-Monamidodiphenyl-N-phosphinsäure.



Zur Darstellung des Kupfersalzes löste ich krystallinisches p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin in Ammoniak, verdampfte den Überschuss desselben auf dem Wasserbade und filtrierte nach Zusatz von Wasser. In dem Filtrat wurde durch Kupfersulfatlösung das Kupfersalz der Säure aus-

gefällt. Es bildete sich sofort nach Zusatz der Kupfersulfatlösung ein grüner Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser äusserst schwer löste und daraus in kleinen Nadeln auskrystallisierte.

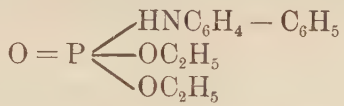
Eine Kupferbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1299 g Substanz gaben

0,0327 g CuO, entsprechend einem Gehalte von 20,74 % Cu.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 20,45 %	20,74 %.

Para-Monamidodiphenyl-N-phosphinsäure-Äthylester.



Die Gewinnung dieses Esters bereitete grössere Schwierigkeiten, da bei Gegenwart geringer Mengen Wassers das Oxychlorphosphin zersetzt wird, und die Zersetzungsprodukte den Ester verharzen, welcher dann nur schwer krystallinisch erhalten werden kann.

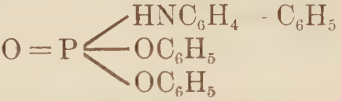
Es wurden 5,0 g des Oxychlorphosphins mit der berechneten Menge absoluten Alkohols zusammengebracht und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Entwickelung von Salzsäuregas war sehr schwach, es wurde deshalb längere Zeit erwärmt und nach dem Erkalten der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen. Da sich der Ester nicht ausschied, so wurde das Ganze in kaltes Wasser eingegossen, aus welchem der Ester als eine zähe dickflüssige Masse gewonnen wurde. Auf Thonplatten gebracht, hinterblieb er als eine weissliche Krystallmasse. Die Krystalle konnten erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein erhalten werden, ihr Schmelzpunkt lag bei 108 ° C. Sie sind löslich in Alkohol und Äther.

Verbrennung:

0,1295 g angewandter Substanz gaben
0,2978 g CO_2 und 0,0789 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 62,71 % C und 6,76 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,95 %	62,71 %
H = 6,55 %	6,76 %

Para-Monamidodiphenyl-N-phosphinsäure-Phenylester.



5,0 g absolut trockenes Oxychlorphosphin wurden mit der berechneten Menge Phenol, welches vorher durch Fraktionieren wasserfrei hergestellt worden war, in einem Kölbchen auf dem Ölbade bis zu einer Temperatur von 180 ° C. erhitzt. Bei 80 ° C. verflüssigte sich der ganze Inhalt des Kolbens, und es entwickelte sich reichlich Salzsäuregas. Als die Entwickelung des letzteren nachgelassen hatte, erstarrte das Ganze allmählich zu einem festen Kuchen, welcher sich leicht in Alkohol lösen liess. Die alkoholische Lösung wurde filtriert und in kaltes Wasser gegossen, aus welchem der Ester harzig ausfiel. Um ihn zu reinigen, wurde er auf Thonteller aufgetragen. Nach einigem Stehen hinterblieb eine verfilzte Krystallmasse seidenglänzender Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Ester analysenrein erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 200 ° C.; er ist löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennung:

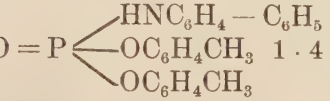
0,1375 g angewandter Substanz gaben
0,3612 g CO_2 und 0,0634 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 71,64 % C und 5,12 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1531 g Substanz gaben bei einem Barometerstande von 764 mm und einer Temperatur von 25° C. = 4,6 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,36 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,82 %	71,64 %
H = 4,98 %	5,12 %
N = 3,49 %	3,36 %

Para-Monamidodiphenyl-N-phosphinsäure-p-Presylester.



Auf 5,0 g des p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphins liess ich 4,0 g reines vollständig wasserfreies p-Kresol einwirken. Das Gemenge der beiden Substanzen wurde in einem Kolben über freier Flamme erwärmt. Bald nach Verflüssigung des p-Kresols trat eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, so dass die Flamme entfernt werden musste, um nicht durch zu starkes Erhitzen des Oxychlorphosphins eine Zersetzung desselben herbeizuführen. Es wurde dann noch einige Male kurze Zeit über der Flamme erhitzt, bis keine Reaktion mehr bemerkbar war.

Den Kolbeninhalt löste ich nun in Alkohol. Der Ester krystallisierte daraus in sehr schönen charakteristischen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 106° C. lag.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1283 g angewandter Substanz gaben
0,3417 g CO_2 und 0,0654 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 72,63 % C und 5,66 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,72 %	72,63 %
H = 5,59 %	5,66 %

Versuch zur Darstellung des sekundären p - Monamidodiphenyl - N - oxychlorphosphins.

Angewendet wurden 7,0 g des salzsauren p-Monamidodiphenyls. Die auf das doppelte Molekül berechnete Menge Phosphoroxychlorides wurde im wasserfreien Xylol gelöst und mit dem salzsauren Amin in einem Kölbchen auf dem Paraffinbade bei einer Temperatur von 125° C. 24 Stunden erwärmt; es entwickelte sich dabei reichlich Salzsäuregas. Als die Entwickelung desselben nachgelassen, wurde der Versuch unterbrochen. Nach Entfernung des Xylols wurde die Substanz, welche eine graue krümliche Masse bildete, mit heissem Wasser mehrmals ausgewaschen. Da sich eine Probe in Alkohol löste, so versuchte ich die Substanz daraus zu krystallisieren, jedoch schied sich dieselbe nach einigem Stehen wieder amorph aus. Nach sorgfältigem Trocknen wurde eine quantitative Chlorbestimmung vorgenommen, welche aber nur geringe Spuren von Chlor ergab. Es konnte sich demnach nicht das sekundäre p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin gebildet haben. Eine weitere Untersuchung liess darauf schliessen, dass ein Phosphazo-p-monamidodiphenylid entstanden war. Es musste also eine weitere Salzsäureabspaltung vor sich gegangen sein.

Dem Vorgange würden vielleicht folgende Gleichungen entsprechen:

$$2\,C_6H_5 - C_6H_4NH_2,\ HCl + POCl_3 =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 - C_6H_4NH \\ C_6H_5 - C_6H_4NH \end{matrix}\right\rangle POCl + 4\,HCl$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 - C_6H_4NH \\ C_6H_5 - C_6H_4NH \end{matrix}\right\rangle POCl =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 - C_6H_4NH \\ C_6H_5 - C_6H_4N \end{matrix}\right\rangle\!\!/\, P = O + HCl$$

Wahrscheinlich war also intermediär eine sekundäre Verbindung entstanden.

Derselbe Versuch, bei niederen Temperaturen wiederholt, gab, soweit eine Einwirkung stattgefunden hatte, dasselbe Resultat; oder wenn die Erwärmung eine zu geringe war, blieb das salzsaure p-Monamidodiphenyl unangegriffen.

Phosphazo-p-Monamidodiphenylid.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 - C_6H_4NH \\ C_6H_5 - C_6H_4N \end{matrix}\right\rangle\!\!/\, P = O$$

Wie schon erwähnt, wurde diese Verbindung durch Einwirkung von einem Molekül Phosphoroxychlorides auf zwei Moleküle des salzsauren p-Monamidodiphenyls erhalten. Es wurde ohne Verdünnungsmittel 48 Stunden am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 130° C. erhitzt, bis sich kein Salzsäuregas mehr entwickelte. Zur Entfernung des etwa noch zurückgebliebenen salzsauren p-Monamidodiphenyls wurde dann noch einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen und der Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fiel das Phosphazo-p-Monamidodiphenylid als amorphes Pulver aus. Ein genauer Schmelzpunkt konnte

nicht ermittelt werden, da sich die Substanz unter allmählichem Zusammensintern dunkel färbte und zersetzte.

I. Stickstoffbestimmung:

0,1849 g Substanz gaben bei einem Barometerstande von 757 mm und einer Temperatur von 16° C. = 11,8 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,41 % N.

II. Stickstoffbestimmung:

0,1840 g Substanz gaben bei einem Barometerstande von 751 mm und einer Temperatur von 18° C. = 11,8 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 7,31 % N.

Phosphorbestimmung:

0,2541 g Substanz gaben
0,0761 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,36 % P.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 7,3 %	7,41 %	7,31 %
P = 8,11 %	8,36 %	—

Einwirkung von Para-Monamidodiphenyl auf das Para-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin.

An dieser Stelle soll auf eine ähnliche Verbindung hingewiesen werden, welche zuerst von A. Michaelis und von Soden dargestellt worden ist und die Zusammensetzung $PO(C_6H_5NH)_3$ hat. Später wurde dasselbe Orthophosphorsäureanilid auch von Schulze erhalten bei einem Versuch durch Einwirkung von zwei Molekülen freien Anilins auf ein Molekül des Anilin-N-oxychlorphosphin ein

Dianilin-n-oxychlorphosphin zu erhalten. Schulze liess nun vier Moleküle Anilin auf ein Molekül Anilin-N-oxychlorphosphin einwirken und erhielt so nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHPOCl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 =$$
$$(C_6H_5NH)_3PO + 2(C_6H_5NH_2, HCl)$$

das Orthophosphorsäureanilid, welches, wie erwähnt, von A. Michaelis und von Soden durch Einwirkung von Anilin auf Phosphoroxychlorid erhalten worden war.

Im Hinblick auf diese Untersuchungen liess ich vier Moleküle p-Monamidodiphenyl auf ein Molekül p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin einwirken. Die Reaktion trat nach kurzem Erwärmen über der Flamme ein. Die Masse, welche sich verflüssigt hatte, wurde in Wasser eingegossen und musste öfters damit ausgekocht werden, da sich das salzsaure p-Monamidodiphenyl sehr schwer entfernen lässt. Das Orthophosphorsäure-p-Monamidodiphenylid löst sich in heissem Alkohol und ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig. Es bildet ein amorphes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei ca. 249° C. lag.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Kohlenstoffbestimmung:

0,1136 g angewandter Substanz ergaben 0,3254 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 78,12 % C.

I. Phosphorbestimmung:

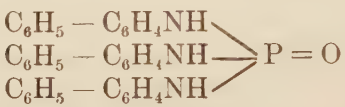
Angewendet wurden 0,2538 g Substanz, welche 0,0485 g $Mg_2P_2O_7$ ergaben, entsprechend einem Gehalte von 5,33 % P.

II. Phosphorbestimmung:

0,2033 g Substanz ergaben
0,0386 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 5,30 % P.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 78,40 %	78,12 %	—
P = 5,62 %	5,30 %	5,33 %

Der Verbindung würde also die Formel:



entsprechen.

Einwirkung von Anilin auf das Para-Monamidodiphenyl-n-oxychlorphosphin.

Um das zu verwendende Anilin ganz wasserfrei zu erhalten, wurde es mit Kalihydrat getrocknet und kurz vor dem Gebrauch destilliert. Zur Anwendung kamen 4 g Anilin (4 Moleküle) und 3 g Oxychlorphosphin (1 Molekül). Bald nach dem Mischen der Reagentien trat unter Selbsterwärmung die Reaktion ein. Um dieselbe zu vollenden, wurde noch einige Male gelinde über der Flamme erwärmt.

Die flüssig gewordene Masse erstarrte beim Abkühlen und wurde nun mit heissem Wasser öfters ausgewaschen, bis eine Chlorreaktion nicht mehr bemerkbar war.

Das Anilid ist, wie die später dargestellten Verbindungen des o- und p-Toluidins mit dem Oxychlorphosphin, amorph. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther, dagegen schwer in Petroläther. Den Schmelzpunkt des Anilides fand ich bei ca. 182 ° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,2584 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 768 mm und einer Temperatur von 13 ° C. = 23,2 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 10,72 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,52 %	10,72 %

Einwirkung von Para-Toluidin auf das Para-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}HNC_6H_4C_6H_5\\HNC_6H_4CH_3\\HNC_6H_4CH_3\end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Para-Toluidin verwendet, welches vorher mehrere Male umkrystallisiert worden war. Die grossen blättrigen Krystalle wurden fein zerrieben und längere Zeit im Exsikkator getrocknet. Zur Anwendung kamen 5 g des p-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphins und die auf 4 Moleküle berechnete Menge des p-Toluidins. Das Gemenge wurde nun in einem sorgfältig getrockneten Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Da beide Substanzen fest sind, ist es zweckmässig, dieselben vorher gut untereinander zu mengen, weil sonst leicht eine Zersetzung des Oxychlorphosphins vor sich gehen kann, ehe eine Reaktion stattgefunden

hat. Diese geht unter Anwendung der erwähnten Vorsichtsmassregel leicht vor sich, indem sich der ganze Kolbeninhalt verflüssigt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt zur Entfernung des gebildeten salzsauren p-Toluidins mit heissem Wasser behandelt. Der Rückstand löste sich in Äther und Alkohol. Aus einer Lösung des letzteren fiel die Verbindung als amorphes Pulver aus, dessen Schmelzpunkt bei 115° C. lag.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,2613 g angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstande von 770 mm und einer Temperatur von 17° C. = 22,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,08 % N.

Phosphorbestimmung:

0,3071 g angewandter Substanz gaben
0,0782 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,11 % P.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,83 %	10,08 %
P = 7,26 %	7,11 %

Einwirkung von Ortho-Toluidin auf das Para-Monamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}HNC_6H_4-C_6H_5\\HNC_6H_4CH_3\ 1\cdot 2\\HNC_6H_4CH_3\end{cases}$$

Die Reaktion verläuft analog derjenigen der Para-Verbindung. Es bereitet nur grössere Schwierigkeiten, das Ortho-Toluidin wasserfrei zu erhalten. Dasselbe wurde frisch destilliert und darauf die berechnete Menge des Oxychlorphosphins zur Ein-

wirkung gebracht. Die Reaktion geht auch hier nicht von selbst vor sich, sondern muss durch Erwärmen eingeleitet werden.

Das o-Toluidid ist, wie die Para-Verbindung, amorph, löst sich leicht in Alkohol und Äther und und schmilzt bei ca. 55 ° C.

Eine Kohlenstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1545 g angewandter Substanz gaben
0,4132 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 72,93 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,06 %	72,93 %

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das salzsaure Monamid des Diphenyls und die Derivate des entsprechenden N - Oxychlorphosphins wurde der Versuch gemacht, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Diamidodiphenyl ein Diamidodiphenyl-n-oxychlorphosphin zu erhalten.

Die Ermittelungen über den resultierenden Körper bereiteten grössere Schwierigkeiten, da es nicht gelang, denselben analysenrein zu erhalten.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Diamidodiphenyl (Benzidin).

Reines bei 110 ° getrocknetes salzsaures Benzidin, gewonnen durch Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Benzidin, wurde mit überschüssigem Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 135 ° bis 140 ° C. 5 Tage lang erhitzt, bis eine bemerkbare Entwickelung von Salzsäuregas nicht mehr stattfand. Der Kolbeninhalt bildete einen festen Kuchen. Zur

Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorides wurde längere Zeit mit Petroläther ausgewaschen und die Substanz im Exsikkator über Schwefelsäure bei einem Druck von 15 mm gebracht. Die Substanz erwies sich als fast unlöslich in allen Lösungsmitteln, in Benzol lösten sich nur geringe Mengen. Bei Aufbewahrung des Körpers an der Luft wurden bald grosse Mengen von Salzsäuregas abgespalten.

Eine Chlorbestimmung ergab daher nicht ganz genaue Resultate:

Chlorbestimmung:

0,3002 g angewandter Substanz ergaben
0,3685 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 30,36 % Cl.

Verbrennung:

0,2480 g Substanz ergaben
0,3095 g CO_2 und 0,0708 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 34,04 % C und 7.17 % H.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 33,97 %	30,36 %
C = 34,44 %	34,04 %
H = 2,36 %	3,17 %

Demnach dürfte das p-Diamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin folgende Zusammensetzung haben:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NHPOCl_2 \\ | \\ C_6H_4NHPOCl_2 \end{array}$$

Para-Diamidodiphenyl-N-phosphinsäure.

Durch Erwärmen des p-Diamidodiphenyl-N-oxychlorphosphins mit Natronlauge liess sich das Natriumsalz der Säure erhalten, woraus durch Zusatz von Salzsäure die p-Diamidodiphenyl-N-phosphinsäure ausfiel.

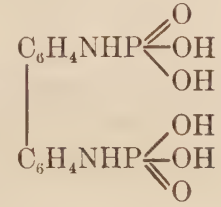
Es bildete sich ein gelatinöser Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte. Auf Thonteller gebracht und getrocknet, bildet die Säure eine sich allmählich braun färbende glasige Masse, welche nur in Alkalien löslich ist.

Eine Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,2274 g angewandter Substanz ergaben 0,3475 g CO_2 und 0,0865 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 41,67 % C und 4,22 % H.

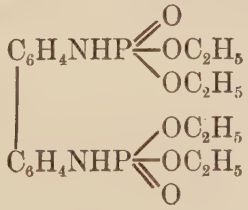
Berechnet:	Gefunden:
C = 41,86 %	41,67 %
H = 4,06 %	4,22 %

entsprechend der Formel:



Das Natriumsalz der Säure wurde, wie schon erwähnt, erhalten, indem das p-Diamidodiphenyl-n-oxychlorphosphin mit Natronlauge erwärmt wurde. Nachdem heiss filtriert worden, schied sich das Natriumsalz flockig aus der erkaltenden Lösung aus. Getrocknet, bildet es eine weisse amorphe Masse.

Para-Diamidodiphenyl-N-phosphinsäure-Äthylester.



Zur Darstellung dieses Esters wurden 5 g trockenes p-Diamidodiphenyl-N-oxychlorphosphin mit etwas mehr, als der berechneten Menge absoluten Alkohols erhitzt. Es ist hierbei erforderlich, den Kolben auf dem Wasserbade langsam zu erwärmen, weil bei zu schneller und hoher Erwärmung der Ester sich leicht verharzt.

Die Reaktion trat bald nach dem Erwärmen ein, indem sich der Alkohol dunkel färbte. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol filtriert. Der Ester schied sich jedoch nicht krystallinisch aus und wurde deshalb durch Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt.

Auch dieses Derivat des p-Diamidodiphenyl-N-oxychlorphosphins erwies sich als äusserst schwer löslich. In Chloroform lösten sich Spuren, und der Ester krystallisierte in kleinen Blättchen daraus aus, deren Schmelzpunkt bei ca. 182 ° C. lag.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Verbrennung:

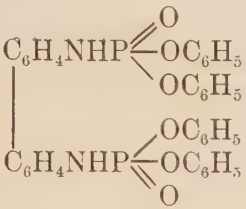
0,1967 g angewandter Substanz ergaben
0,3769 g CO_2 und 0,1128 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 52,25 % C und 6,37 % H.

Phosphorbestimmung:

0,2441 g angewandter Substanz ergaben
0,1173 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,42 % P.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,58 %	52,25 %
H = 6,57 %	6,37 %
P = 13,65 %	13,42 %

Para-Diamidodiphenyl-N-phosphinsäure-Phenylester.



Es wurden 5 g des p-Diamidodiphenyl-N-oxychlorphosphins mit einem Überschuss der berechneten Menge Phenol, welches vorher durch fraktionierte Destillation von Wasser befreit worden war, in einem Kolben zusammengebracht und auf dem Ölbade erhitzt. Die Reaktion begann schon bei einer Temperatur von ca. 85° C. und war sehr lebhaft. Die Temperatur wurde dann weiter bis 130° C. gesteigert. Als die Reaktion beendet war, bildete der Inhalt des Kolbens eine dunkelbraune dickflüssige Masse. Diese wurde in absolutem Alkohol gelöst und in Schalen gegossen. Da jedoch nach längerem Stehen keine Krystallisation bemerkbar war, wurde die alkoholische Lösung, um den Ester von anhaftendem Phenol zu befreien, in Wasser eingegossen, worin der Ester als dunkeles Öl zu Boden fiel. Dieses Öl wurde noch mehrere Male im Schütteltrichter mit Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Äther extrahiert. Nachdem sich dieser verflüchtigt hatte, hinterblieb der Ester als Öl.

Bei dem Versuche, den Ester im luftverdünnten Raum zu destillieren, trat Zersetzung ein.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,1979 g angewandter Substanz ergaben
0,4824 g CO_2 und 0,0867 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 66,47 % C und 4,87 % H.

Phosphorbestimmung:

0,3100 g angewandter Substanz gaben 0,1044 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,40 % P.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,66 %	66,47 %
H = 4,82 %	4,87 %
P = 9,56 %	9,40 %

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzidin ist von A. Michaelis und Herz, wie schon erwähnt, ein Thionylbenzidin von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N:SO \\ | \\ C_6H_4N:SO \end{array}$$

erhalten worden.

Es lag daher nahe, einen Versuch zur Darstellung eines Thionyl-p-Monamidodiphenyls auszuführen.

Einwirkung
von Thionylchlorid auf Para-Monamidodiphenyl.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4N:SO \end{array}$$

5,0 g reines und absolut trockenes p-Monamidodiphenyl wurden in der fünffachen Menge wasserfreien Benzols gelöst. In diese Lösung führte ich die auf ein Molekül berechnete Menge Thionylchlorides, welches in der zehnfachen Menge Benzol gelöst war, tropfenweise ein. Die Reaktion trat unter Erwärmung ein, und salzsaures p-Monamidodiphenyl schied sich aus. Das Ganze erwärmte ich nun am Rückflusskühler noch gelinde eine Stunde auf dem Wasserbade und filtrierte. Dieses geschah in der Weise, dass die Lösung in einen mit trockener Kohlensäure gefüllten Fraktionskolben tropfte. Das Benzol wurde nun im luftverdünnten Raum

abdestilliert, wobei ein gelbgefärbtes dickes Öl zurückblieb. Dieses löste ich in wasserfreiem, bei 50° C. siedendem Petroläther und verdampfte letzteren im Exsikkator durch Evakuieren.

Das Thionyl-p-Monamidodiphenyl krystallisierte in sehr schönen gelblich gefärbten Nadeln aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 39° C.

In heissem Wasser zersetzt sich das Thionyl-p-Monamidodiphenyl sehr rasch, an der Luft verändert es sich allmählich unter Bildung von schwefligsaurem p-Monamidodiphenyl.

Die Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

I. 0,2158 angewandter Substanz gaben 0,2098 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 13,34 % S.

II. Schwefelbestimmung:
0,2685 g angewandter Substanz ergaben 0,2685 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 14,51 % S.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 14,88 %	13,34 %	14,51 %

In gleicher Weise versuchte ich auch, eine Thionylverbindung aus o-Monamidodiphenyl zu erhalten. Die geringen Mengen von o-Mononitrodiphenyl, welche ich bei der Darstellung der Para-Verbindung nebenbei gewonnen hatte, sammelte ich und reduzierte dieselben. Die Ausbeute an o-Monamidodiphenyl war jedoch sehr gering. Die Einwirkung von Thionylchlorid geschah in derselben Weise, wie bei der Para-Verbindung. Ich erhielt auch rötlich gefärbte Krystalle, deren qualitative Untersuchung Schwefel ergab. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei ca. 35 % C.

Eine Analyse konnte, der geringen Ausbeute wegen, nicht vorgenommen werden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess, auszusprechen.